

jp57120541/pn

L3 ANSWER 1 OF 1 JAPIO COPYRIGHT 2003 JPO
ACCESSION NUMBER: 1982-120541 JAPIO
TITLE: PREPARATION OF BISPHENOLS
INVENTOR: MAKI TAKAO; MASUYAMA TETSUO; YOKOYAMA TOSHIHARU
PATENT ASSIGNEE(S): MITSUBISHI CHEM IND LTD
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
JP 57120541	A	19820727	Showa	C07C039-16

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1981-6668 19810120
ORIGINAL: JP56006668 Showa
PRIORITY APPLN: INFO.: JP 1981-6668 19810120
SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 1982

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C07C039-16
SECONDARY: C07C037-20
ADDITIONAL: B01J031-02

ABSTRACT:

PURPOSE: To prepare a bisphenol in high selectivity, by condensing a phenol with a ketone using BF_3 as a catalyst and a pyridinealkanediol as a cocatalyst.

CONSTITUTION: A phenol is condensed with a ketone in the presence of BF_3 as a catalyst and pyridinealkanethiol shown by the formula ($R \geq 1C$, preferably $2\sim 4C$ alkylene) as a cocatalyst at $30\sim 70^\circ\text{C}$ in an atmosphere comprising an inert gas or BF_3 at normal pressure \sim about 20 atm. $0.1\sim 20\text{hr}$ to give a bisphenol.

BF_3 as a catalyst is preferably used in the form of a complex with methanol, phenol, diethyl ether. 2-(3-Pyridyl)ethanethiol, 3-pyridinemethanethiol, etc. is used as the pyridinealkanethiol shown by the formula. $0.1\sim 0.8\text{mol}$ pyridinealkanethiol is used based on 1mol BF_3 .

COPYRIGHT: (C) 1982, JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
⑪ 公開特許公報 (A) 昭57-120541

⑫ Int. Cl.³: C 07 C 39/16 37/20 // B 01 J 31/02 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和57年(1982)7月27日
6742-4H 7059-4G 発明の数 1
審査請求 未請求

(全3頁)

⑭ ピスフェノール類の製造法

⑮ 特願 昭56-6668
⑯ 出願 昭56(1981)1月20日
⑰ 発明者 真木隆夫
藤沢市鵠沼海岸七丁目11番6号
⑱ 発明者 増山鉄男

町田市南成瀬五丁目19番地1
⑲ 発明者 横山寿治
横浜市緑区つつじが丘5番地1
⑳ 出願人 三菱化成工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目5
番2号
㉑ 代理人 弁理士 長谷川一 外1名

明細書

1 発明の名称

ピスフェノール類の製造法

2 特許請求の範囲

(1) 三弗化硼素およびビリジンアルカンテオールの存在下にフェノール類をケトンと縮合させることを特徴とするピスフェノール類の製造法。

3 発明の詳細な説明

本発明はピスフェノール類の製造法に関するものである。

フェノール類をケトンと縮合させてピスフェノール類を製造する方法において、三弗化硼素を触媒として使用する方法、あるいは三弗化硼素とともにテオクリコール酸を助触媒として使用する方法はよく知られている。

本発明者らは三弗化硼素触媒存在下にフェノール類をケトンと縮合させてピスフェノール類を製造する方法について種々検討を行なつた結果、ビリジンアルカンテオールを助触媒として

使用することにより、従来最も好ましい結果を与えていたテオクリコール酸を助触媒として使用する場合に比較しても高い選択率でピス(4-ヒドロキシフェニル)アルカシ類が得られ、工業的に有利にピスフェノール類を製造し得ることを見い出し、本発明に到達したものである。以下に本発明を詳細に説明する。

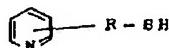
本発明方法において原料として使用されるフェノール類はヒドロキシル基に対してパラ位に置換基を有さないとが必要であるが、オルト位またはメタ位にはアルキル基、ハロゲンなどの置換基を有していてもよい。具体的にはフェノール、4-クレゾール、ヨークレゾール、4-クロロフェノール、ヨークロロフェノール、4-セチルフェノール、2,6-キシレンノール、2,6-ジ-セチルフェノール、4-フェニルフェノールなどが例示される。ケトンとしては、アセトン、エチルメチルケトン、イソフチルメチルケトン、アセトフェノン、シクロヘキサンノン、1,3-ジクロロアセトンなどが使

用される。

フェノール類のケトン／モルに対する使用量は、
11.3～5.0モル、好ましくは5～2.5モルの範
囲内で選択される。

本発明方法において触媒として使用される三
弗化硼素はガス状で反応系に吹き込むとともにで
きるが、三弗化硼素とメタノール、フェノール
ジエチルエーテル、鐵酸などとの錯体が好まし
く用いられる。三弗化硼素はケトンノモルに對
して0.01～1モル、好ましくは0.05～0.5
モル使用される。

本発明方法において助触媒として使用される
ビリジンアルカンチオールは、一般式



(式中、 n は炭素原子数 / 以上、好みしくは n へのアルキレン基を表わす。) で示される。具体的には、 $2-\text{ビリジルメタンチオール}$ 、 $2-(\text{ビリジル})\text{エタンチオール}$ 、 $2-(\text{ビリジル})\text{エタンチオール}$ 、 $2-(\text{ビリジル})\text{エタンチオール}$ 。

弗化鋼素 1 モルに対して 0.1 ~ 0.8 モル使用される。

本発明方法によるフェノール類とケトンの反応は、20～120℃、好ましくは30～70℃の温度条件下、通常、不活性ガスあるいは非活性溶媒を含むガス雰囲気中で常圧ないし20気圧程度の加圧下に0.1～20時間行なわれる。反応は通常フェノール類の過剰存在状態で行なわれる所以反応溶媒の使用は特に要求されないが、所要により適当な溶媒を使用することもできる。

反応生成物より、必要に応じて不溶物を除いたのち、水、低沸点副生物、フェノール類を蒸留分離することによって粗ビスフェノール類が得られるが、更に、蒸留、晶析などの公知の精製操作を行なつて純粋なビスフェノール類を得ることができる。

次に本発明を実施例により更に具体的に説明する。

特開昭57-120541(2)

ジル)エタンチオール、ヨー(ヨーピリジル)プロパンチオール、ヨー(ヨーピリジル)プロパンチオール、ヨー(ユーピリジル)プロパンチオール、ヌー(ヌーピリジル)ブタンチオール、ヌー(ヨーピリジル)ブタンチオール、ヌー(ユーピリジル)ブタンチオールなどが挙げられる。これらのビリジンアルカンチオールのうち、たとえばヌー(ヌーピリジル)エタンチオールは、アービニルビリジンをアートルエンスルホン酸の存在下にチオ尿素と反応させるかまたはアービコリンをホルムアルデヒドと反応させたのち末端水酸基をハロゲン化チオニルなどでハロゲン化し、次いでチオ尿素と反応させることにより得られ、ヨー(ヨーピリジル)プロパンチオールはヨー(ヨーピリジル)プロパノールをハロゲン化チオニルなどと反応させたのちチオ尿素と反応させることにより得ることができる。他のビリジンアルカンチオールも同様な方法で製造することができる。

ビリジンアルカンチオールは、先に述べた三

· 失施例 ·

結果開換した 300 ml 容ガラス製四ツ口丸底
フラスコ中にフェノール 153.5 g、三弗化硼
素-フェノール錯体 10.35 g (40.03 mmol)
およびユーノービリジル)エタンテオール
0.938 g (6.74 mmol) を加え 60℃ の油浴
中で 10 分間攪拌した。次にアセトン 3.91 g
を加え縮合反応を開始した。反応開始後 15 分、
30 分および 60 分経過した時点で反応物をそ
れぞれ 2 ml サンプリングし、ユーエチルヘキサ
ノール 5 ml に溶解して分析用試料とした。未反
応アセトンはガスクロマトグラフィーにより定
量し、2,ノービス(4-ヒドロキシフェニル)
プロパン(ビスフェノール A、以下、pp' 一体
といふ。)およびユーノービリジル)エタンテオール
-ヌー(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(以下、
op' 一体といふ)は高速液体クロマトグラ
フィーにより定量した。結果は表一に示す。

実施例 2

フェノールの使用量を 1.60 g に変更し、三
弗化鋼素-フェノール錯体のかわりに三弗化鋼
素-エチルエーテル錯体 9.57 g (67.4 mmol)
を使用し、2-(4-ビリジル)エタンチオールの
使用量を 4.67 g (33.7 mmol) に変更し
かこと以外は実施例 1 と同様に実験を行なつた。

結果は表一ノに示す。

比較例 1

三弗化鋼素-フェノール錯体の使用量を 8.63
g (33.7 mmol) に変更し、2-(4-ビリジル)
エタンチオールを使用しなかつたこと以外
は実施例 1 と同様に実験を行なつた。結果は表
一ノに示す。

比較例 2

三弗化鋼素-エチルエーテル錯体の使用量を
4.79 g (33.7 mmol) に変更し、2-(4-
ビリジル)エタンチオールを使用しなかつたこと
と以外は実施例 2 と同様に実験を行なつた。結果は表
一ノに示す。

比較例 3

三弗化鋼素-エチルエーテル錯体の使用量を
4.79 g (33.7 mmol) に変更し、2-(4-
ビリジル)エタンチオールのかわりにテオグリ
コール酸 3.10 g (33.7 mmol) を使用したこ
と以外は実施例 2 と同様に実験を行なつた。結果
は表一ノに示す。

表一ノ

	触媒	反応時間 (分)	アセトン 転化率 (%)	過剰率(%)		pp'-体 収率 (%)
				pp'-体	op'-体	
実施例 1	$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2$	15	75.1	96.7	3.3	72.6
		30	80.6	96.6	3.4	77.9
		60	87.7	96.2	3.6	84.4
実施例 2	$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	15	93.4	95.3	2.8	89.0
		30	95.8	95.4	2.8	91.4
		60	96.1	95.0	3.0	91.3
比較例 1	$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{OH})_2$	15	55.9	86.4	12.7	48.3
		30	61.5	85.5	13.6	52.6
		60	65.4	85.2	14.0	53.7
比較例 2	$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$					
		30	77.9	83.5	11.5	65.0
		60	89.0	81.6	10.8	72.6
比較例 3	$\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$	15	92.4	87.7	10.3	84.9
		30	95.5	87.6	10.5	83.7
		60	97.3	87.6	10.9	83.2